

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/082789 A1

(51) 国際特許分類: C02F 1/52, 1/56, B01D 21/01, D21F 1/66, D21H 17/68, 21/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003684

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 25 日 (25.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-58142 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古賀 義明 (KOGA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 宗正 和彦 (MUNEMASA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

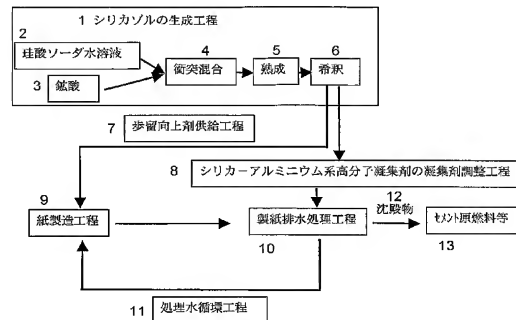
(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR TREATING PAPERMAKING WASTE WATER AND METHOD FOR UTILIZING SILICA SOL IN PAPERMAKING

(54) 発明の名称: 製紙排水の処理方法及び製紙におけるシリカゾルの利用方法



- 1...PROCESS OF FORMING SILICA SOL
- 2...AQUEOUS SODIUM SILICATE SOLUTION
- 3...MINERAL ACID
- 4...COLLISION MIXING
- 5...AGING
- 6...DILUTION
- 7...PROCESS FOR SUPPLYING YIELD IMPROVING AGENT
- 8...PROCESS OF PREPARING SILICA-ALUMINUM BASED POLYMER FLOCCULATING AGENT
- 9...PAPERMAKING PROCESS
- 10...PROCESS OF TREATING PAPERMAKING WASTE WATER
- 11...PROCESS FOR CIRCULATING TREATED WATER
- 12...PRECIPITATES
- 13...MATERIAL AND FUEL FOR CEMENT, AND THE LIKE

(57) Abstract: A method for treating a papermaking waste water which comprises adding a silica-aluminum based inorganic polymer flocculating agent having a Si/Al molar ratio of 0.2 to 1.5 to a papermaking waste water having a pH of 5 to 14 or a papermaking waste water having been adjusted to have a pH of 5 to 14 in a manner so that the concentration of the above inorganic polymer flocculating agent is 1 to 250 (mg-Al/L) in terms of aluminum, to thereby control the pH of the above papermaking waste water to be 5 to 8, and then adding an organic polymer flocculating agent. The above method for treating a papermaking waste water exhibits high efficiency in the flocculation of a suspended material, and further can carry out a flocculation treatment without the presence of a finely suspended matter and thus allows the reuse of flocculated precipitates as a valuable resource.

[続葉有]

WO 2005/082789 A1



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: pHが5~14の製紙排水またはpHが5~14に調整された製紙排水に、Si/Alモル比が0.2~1.5のシリカ-アルミニウム系無機高分子凝集剤を、前記無機高分子凝集剤濃度がアルミニウム換算で1~250(mg-Al/L)となるように含有させて上記製紙排水のpHを5~8に制御し、次いで、有機高分子凝集剤を添加する製紙排水の処理方法。この製紙排水の処理方法は、懸濁物質の凝集効率が高く、更に、微細な懸濁物質が存在することなく凝集処理することができ、凝集させた沈殿物を有価資源として再利用することを可能とする。

## 明 細 書

## 製紙排水の処理方法及び製紙におけるシリカゾルの利用方法

## 5 技術分野

- 本発明は、製紙排水の新規な処理方法及び製紙におけるシリカゾルの利用方法に関する。さらに詳しくは、特定のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤と有機高分子凝集剤を使用した製紙排水の処理方法、及びシリカゾルを紙の歩留向上剤に使用すると共に、シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して生成されるシリカーアルミニウム系高分子凝集剤を製紙排水の凝集に使用する、製紙におけるシリカゾルの利用方法に関する。

## 背景技術

- 製紙工場において排出される製紙排水、例えば、古紙パルプを製造する際に排出される古紙パルプ製造排水、クラフトパルプ（K P）を製造する際に排出されるクラフトパルプ製造排水、機械パルプを製造する際に排出される機械パルプ製造排水、塗料を紙に塗工する際に排出される塗工液排水、パルプを抄紙する際に排出される抄紙排水等には、繊維分、填料、顔料等が含まれ、これらが懸濁した状態で存在している。
- 上記のような製紙排水の処理方法としては、一般に、該製紙排水に、硫酸アルミニウムまたはポリ塩化アルミニウム等の無機凝集剤を加え、懸濁物質を凝集させて処理する方法が知られている。
- しかしながら、製紙排水の処理に硫酸アルミニウム等の無機凝集剤を使用した場合には、懸濁物質の凝集能力が低いため、無機凝集剤の添加量を増加させなければならず、更に、微細な懸濁物質が残存するため、凝集処理した処理水を紙の製造工程に循環利用できるまで濁度を低下させることが困難であった。また、ポリ塩化アルミニウム等の塩化物である無機凝集剤を使用した場合には、凝集させた沈殿物中の塩素濃度が高くなるため、該沈殿物の処理、廃棄が難しくなるとい

った問題があった。

一方、無機凝集剤と有機高分子凝集剤とを組み合わせた製紙排水の処理方法も知られている（特開平 5-302291 号公報参照）。

しかしながら、特開平 5-302291 号公報に記載されている方法においても、濁度を十分に低下させることができず、より高度に凝集処理できる方法が望まれていた。

#### 発明の開示

従って、本発明は、製紙排水中の懸濁物質を凝集させる能力が高く、凝集させた沈殿物を分離した処理水の濁度を非常に低くすることができるため、処理水の再利用が可能となり、且つ凝集させた沈殿物を、セメントの原燃料、バイオ発電への有効利用等の有価資源として再利用することができる製紙排水の処理方法を提供することを目的とする。また、本発明は、紙の歩留向上剤に使用するシリカゾルからシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を製造することにより、歩留向上剤と製紙排水の処理に使用する凝集剤との両者に用いるシリカゾルを同一の工程にて製造することができる、シリカゾルの利用方法を提供することを目的とする。

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を続けてきた。その結果、製紙排水を、特定の組成を有するシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用して処理することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、pH が 5 ～ 14 の製紙排水または pH が 5 ～ 14 に調整された製紙排水に、Si / Al モル比が 0.2 ～ 1.5 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を、前記無機高分子凝集剤濃度がアルミニウム換算で 1 ～ 250 (mg-Al / L) となるように含有させて上記製紙排水の pH を 5 ～ 8 に制御し、次いで、有機高分子凝集剤を添加することを特徴とする製紙排水の処理方法である。

また、本発明は、珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉍酸との反応によっ

て生成されたシリカゾルを紙の歩留向上剤として使用すると共に、該シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して生成されたS i /A l モル比が0. 2～1. 5のシリカーアルミニウム系高分子凝集剤を製紙排水の凝集剤として使用することを特徴とする、製紙におけるシリカゾルの利用方法である。

5

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のシリカゾルの利用方法を含む工程図である。

#### 発明の好ましい実施の形態

10 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、製紙排水とは、古紙パルプを製造する際に排出される古紙パ  
ルプ製造排水、クラフトパルプ（K P）を製造する際に排出されるクラフトパ  
ルプ製造排水、機械パルプを製造する際に排出される機械パルプ製造排水、塗料を  
紙に塗工する際に排出される塗工液排水、パルプを抄紙する際に排出される抄紙  
15 排水、塩素で漂白処理をした際に排出される晒し系排水等である。また、本発明  
の製紙排水は、前記製紙排水を活性汚泥処理したアクチ処理排水、アクチ処理排  
水の上澄み液であるクラリファイヤー処理水、及びアクチ処理排水を更に硫酸ア  
ルミニウム等で処理した排水であってもよい。なお、一般的に、前記製紙排水は  
、繊維分、填料、顔料等の懸濁物質を含み、カオリンを標準物質としたときの濁  
20 度が20～3, 000程度のものである。

本発明において、処理する製紙排水のp Hは5～14である。製紙排水のp H  
がそのまま5～14の範囲にある場合は、製紙排水中の懸濁物質の量、種類等  
に応じて、製紙排水そのものに、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含  
有させることができ、またp Hが5～14の範囲内に維持されるようにハロゲン  
25 を含まない鉱酸またはアルカリでp Hを調整した後シリカーアルミニウム系無機  
高分子凝集剤を含有させることもできる。

また、本発明において、p Hが5未満の製紙排水を処理しようとする場合には  
、アルカリを添加することによって、予めp Hが5～14に調整された製紙排水

にシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有させる必要がある。処理する製紙排水のpHを5以上とすることによって、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有させることにより製紙排水のpHの制御が容易となる。特に、pHが1.5～2.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、製紙排水のpHを5～8に制御することが容易となり、該無機高分子凝集剤を添加した後にさらにpHを制御する操作を省くことが可能となる。

本発明において、処理する製紙排水のpHを予め調整する必要がある場合には、該製紙排水にハロゲンを含まない鉱酸、又はアルカリが添加される。ハロゲンを含まない鉱酸としては、例えば硫酸が挙げられる。ハロゲンを含む鉱酸を使用すると、製紙排水を処理した際に得られる沈殿物中にハロゲン含有量が高くなり、該沈殿物をセメントの原燃料等の有価資源として使用できなくなるため好ましくない。また、アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、石灰乳等が挙げられる。

本発明においては、pHが5～14の製紙排水またはpHが5～14に調整された製紙排水（以下「pH調整製紙排水」とする）に、Si/Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有させることにより、凝集能力を高めることができ、濁度の低い処理水を得ることができる。

本発明において、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤とは、重合体であるシリカゾルとアルミニウムとを含む複合体である。このシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用することにより、濁度を低下させる効果を顕著に発現することができる。

また、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用することにより、製紙排水を処理した際に得られる沈殿物中にシリカ、アルミニウムの成分が多くなるため、セメントの原燃料として有効に利用しやすくなる。

尚、シリカー鉄系無機高分子凝集剤を使用した場合には、鉄イオンにより、処理した製紙排水が着色するため、凝集沈殿物を分離した処理水は廃棄するしかなく、その処理水の有効活用ができなくなる。

本発明において、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、Si/Al

1のモル比が0.2～1.5である。Si/A1のモル比が0.2未満であるか、1.5を超える場合には、処理水の濁度を十分に低下させることができず、好ましくない。

本発明において、前記Si/A1モル比が0.2～1.5であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整する方法として、例えば珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉱酸との反応によってシリカゾルを生成し、該シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加することにより調整することができる。

得られるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤が優れた効果を示すためには、例えば、特開2003-221222号公報等に記載されているような方法でシリカゾルを生成した後、該シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して調整することが好ましい。

即ち、珪酸ソーダ水溶液と硫酸等のハロゲンを含まない鉱酸とをY字型、T字型等の反応装置を用いて、各々の液を衝突させることにより混合物を得、この混合物を熟成させ、熟成させた混合物を希釈してシリカゾルを生成させ、そして該シリカゾルに硫酸アルミニウムを添加して調整する方法が好ましい。尚、前記熟成とは、シリカゾルを含む混合物において、該シリカゾルの重合を進行させることを意味するものである。

また、上記方法の中間生成物である希釈されたシリカゾルは、紙の歩留向上剤としても使用することができる。この場合、SiO<sub>2</sub>濃度が10～30 g/L、25℃で測定される粘度が3～6 mPa・Sの範囲のものが好ましく用いられる。尚、このシリカゾルを紙の歩留向上剤として使用する場合には、公知のカチオン性、ノニオン性高分子凝集剤、澱粉等と併用することができる。

本発明において、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤としては、pHが1.5～2.5であり、且つSiO<sub>2</sub>濃度が5～25 g/Lの範囲のものが、pHとSiO<sub>2</sub>濃度のバランスがとれているため好ましい。また、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の粘度は、1～5 mPa・Sであることが好ましい。

前記の粘度が3～6 mPa・Sであるシリカゾルを使用して、Si/A1モル

比が0.2～1.5であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を調整することによって、重合度が高く、数珠状の構造が増大したシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を短時間で効率良く調整することができる。

また、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、ナノ粒子からなるが、ナノ粒子であることから、微細パルプ繊維と微粒子の凝集作用を増大させることができる。更に、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤は、 $Al^{3+}$ 等によるパルプ繊維等の吸着効果と、シリカ分による微粒子等の凝集沈殿効果とを同時に発揮するため、シリカゾルと硫酸アルミニウムを別々に添加する系よりも優れた効果を発揮できるものと考えられる。

10 本発明においては、pHが5～14の製紙排水またはpH調整製紙排水に、Si/Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を、該無機高分子凝集剤の濃度がアルミニウム換算で1～250 (mg-Al/L) となるように含有させることが重要である。含有させる量が、該無機高分子凝集剤の濃度がアルミニウム換算で1 (mg-Al/L) 未満の場合には、製紙排水の濁度を十分低下させることができず好ましくない。一方、250 (mg-Al/L) を超える場合には、過剰なシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を使用することになり、経済的でなく好ましくない。濁度を低下させる効果と経済性を考慮すると、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の濃度は、アルミニウム換算で、好ましくは1.5～230 (mg-Al/L) であり、より好ましくは2.0～200 (mg-Al/L) である。

また、本発明において、前記範囲のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有させた製紙排水（以下、処理排水とする場合もある）は、pHを5～8に制御しなければならない。

25 シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有する処理排水のpHが5未満の場合、或いは、pHが8を超える場合には、凝集効率を十分に高めることができず、後記の有機高分子凝集剤を添加しても、濁度が低下せず、本発明の目的を達成することができない。

本発明において、前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有させた



- 処理排水のpHを5～8に制御する方法は、pHが5～14の製紙排水またはpH調整製紙排水に、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することによりpHを制御する方法、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加した後、更に、ハロゲンを含まない鉱酸またはアルカリを添加して制御する方法を採用することができる。つまり、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加した処理排水のpHが5～8の場合は、次いでそのまま、有機高分子凝集剤を添加することができるし、また処理排水のpHを5～8の範囲に維持したままでハロゲンを含まない鉱酸またはアルカリを添加した後、有機高分子凝集剤を添加することもできる。さらにシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加しても
- 5 処理排水のpHが5～8の範囲を外れる場合には、ハロゲンを含まない鉱酸またはアルカリを添加してpHを5～8に制御した後、有機高分子凝集剤を添加することができる。
- 10

- なかでも、多量の製紙排水を処理し、工程を簡略化するためには、pHが5～14の製紙排水またはpH調整製紙排水に、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加して、処理排水のpHを5～8に制御することが好ましい。即ち、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加するだけで、処理排水のpHを5～8に制御することが好ましい。
- 15

- 具体的に、pHが5～14の製紙排水またはpH調整製紙排水に、Si／Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加するだけで、処理排水のpHを5～8に制御する方法は、以下の通りである。
- 20

- (1) 製紙排水のpHが5～14である場合、前記処理する製紙排水には、その製紙排水中の懸濁物質の量、種類等に応じて、そのままの製紙排水に、または、ハロゲンを含まない鉱酸またはアルカリでpHが5～14の範囲内で調整された製紙排水に、Si／Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、処理排水のpHを5～8に制御する。このとき、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加した処理排水のpHは、前記無機高分子凝集剤を添加する前のpHよりも低くなることが好ましい。
- 25

- (2) 製紙排水のpHが5未満である場合、前記処理する製紙排水には、その

製紙排水中の懸濁物質の量、種類等に応じて、アルカリでpHが5～14に調整された製紙排水に、Si／Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することにより、処理排水のpHを5～8に制御する。この場合も、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加したpH調整製紙排水のpHは、前記無機高分子凝集剤を添加する前のpHよりも低くなること  
5 が好ましい。

前記(1)、または(2)の方法において、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加して、処理排水のpHを5～8に制御するに際し、pHが5～14の製紙排水またはpH調整製紙排水の最適なpHは、製紙排水中の懸濁物質の  
10 量、種類、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の濃度、Si／Alモル比等により変わるため、少量の製紙排水を用いて事前にテストを行い、決定することが好ましい。事前テストを行い、最適pHを決定した製紙排水またはpH調整製紙排水に、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を、該無機高分子凝集剤の濃度がアルミニウム換算で1～250 (mg-Al/L) 添加することにより  
15 、処理排水のpHを5～8に制御する。このような方法を採用することにより、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の凝集効率を向上させることができ、更に、処理排水のpHを制御する工程を簡略化することができる。

本発明において、前記Si／Alモル比が0.2～1.5であるシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を含有するpHが5～8の処理排水には、更に、有  
20 機高分子凝集剤が添加される。有機高分子凝集剤を更に加えることにより、凝集処理の効率を向上させることができる。

本発明に使用する有機高分子凝集剤としては、公知の凝集剤を使用することができる。例えばポリアクリルアミドのカチオン化変性物、ポリアクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、ポリメタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、ポ  
25 リエチレンイミン、キトサンの如きカチオン性高分子凝集剤、ポリアクリルアミドの如きアニオン性高分子凝集剤、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド系のアニオン性高分子凝集剤、例えば、アクリルアミドとアクリル酸との共重合体及び／その塩、スルホン基等が導入されたポリアクリルアミドの如きアニオン性高

子凝集剤を使用することができる。中でも、ポリアクリルアミド系のアニオン性高分子凝集剤、ポリアクリルアミドの如きノニオン性高分子凝集剤を使用することが好ましい。

また、添加する有機高分子凝集剤の添加量は、製紙排水及び有機高分子凝集剤の種類や性質に応じて、適宜調節されるが、前記pHが5～8に制御された処理排水量に対して、好ましくは0.1～10 (mg/L) の濃度となる量である。

本発明において、前記有機高分子凝集剤を添加した後、凝集させた沈殿物を分離する方法としては、公知の方法を使用することができる。具体的な方法を例示すれば、デカンテーション、フィルタープレス、遠心分離、ベルトフィルター、  
10 多重円盤脱水機、スクリーンプレス等の方法が挙げられる。

本発明において、多量の製紙排水を処理する場合には、製紙排水中の懸濁物質の量、種類等は、それぞれの製紙排水により異なるため、少量の製紙排水を用いて、事前に最適処理条件、即ち、製紙排水またはpH調整製紙排水の最適pH、シリカアルミニウム系無機高分子凝集剤の添加量、有機高分子凝集剤の添加量  
15 等を見出した後、処理することが好ましい。

本発明において、製紙排水またはpH調整製紙排水から凝集沈殿物を分離した処理水の後記の測定方法による濁度は、8度以下とすることができ、好ましくは7度以下、更に好ましくは6度以下とすることができる。このように、前記凝集沈殿物を分離した処理水は、濁度が非常に低いため紙の製造工程へ循環利用することが可能となる。  
20

また、本発明において、凝集させた沈殿物は、塩素濃度が低く、アルミニウム、シリカを含むため、セメントの原燃料、バイオ発電への有効利用等の有価資源として再利用することができる。

本発明のシリカゾルの利用方法の好ましい態様を図1に示す。シリカゾル生成工程で得られるシリカゾルの一部を製紙の歩留向上剤として使用することにより、紙製造工程、製紙排水処理工程の両方に使用することができるシリカゾルを同一工程で製造することができる。このため、設備を有効に活用することができる。更に、凝集剤調整工程において使用する硫酸アルミニウムが、紙製造工程で使  
25

用するものを用いれば、より設備の有効活用が可能となる。

### 実施例

以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明は、これら  
5 の実施例に限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例に掲載した測定値は、以下の方法によって測定したものである。

#### 1) 濁度 (度: 標準物質 カオリン)

J I S K 0 1 0 1 に準じて、分光光度計 (波長: 6 6 0 n m, セル長: 1 0 m  
10 m) により、凝集処理後の上澄み液の濁度を測定した。

#### 2) p H測定

T O A - H M 3 5 V (東亜デーケー工業株式会社製) で測定した。

(シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤の製造方法)

製造例 1 ~ 3 および比較製造例 1 ~ 2

15 市販の珪酸ソーダ及び硫酸を水で希釈して希釈珪酸ソーダ ( $\text{SiO}_2$ : 2 5 7 . 1 g / L,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 8 3 . 2, MR: 3 . 1 9) と希釈硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 9 7 . 3 g / L) を準備した。これらを大きさ 4 0 m m \* 4 0 m m の大きさの Y 字タイプの衝突反応器を用いて、珪酸ソーダ流量 6 . 5 9 L / m i n . 流速 1 5 . 6 m / s e c (ノズル径: 3 . 0 m m) と希硫酸流量 5 . 0 5 L / m i n . 流速 1 3 . 7 m / s e c . (ノズル径: 2 . 8 m m) で衝突させて反応し、排出時の流速 2 . 5 m / s e c . にして、1 3 分間反応させ、1 5 1 L のシリカゾル ( $\text{SiO}_2$ : 1 4 5 g / L) を得た。次にこのシリカゾルを攪拌することなく、液の粘度が 1 2 m P a · s に成るまで熟成した後、水 1 , 3 9 2 L で希釈して  $\text{SiO}_2$  濃度 1 4 g / L の希釈シリカゾルを製造した。この希釈シリカゾルの p H は 1 . 9  
20 2、粘度は 3 . 8 m P a · s であった。

この希釈シリカゾルの一部は、そのまま抄紙工程へ添加し、歩留向上剤として使用した。その結果を実施例 1 2 に示す。

又、一部には硫酸アルミニウムを混合し、シリカーアルミニウム系無機高分子

凝集剤として製紙排水の凝集剤として使用した。

シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤で、モル比の異なる物は、表 1 に示す条件で製造した。尚、使用した硫酸バンド中の  $Al_2O_3$  濃度は  $106\text{ g/L}$  であった。

5

表 1

	希釈シカゾル 量(L)	硫酸アルミニウム 量(L)	シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤			
			Si/Al (モル比)	SiO <sub>2</sub> 濃度 (g/L)	pH	Al 濃度 (g/L)
製造例1	1	0.22	0.5	17.3	1.97	15.2
製造例2	1	0.11	1.0	16.6	1.95	8.3
製造例 3	1	0.80	0.26	14.4	2.26	24.4
比較製造例1	1	1.25	0.09	4.40	2.01	21.2
比較製造例2	1	0.04	3.0	19.3	1.94	2.9

### 実施例 1

抄紙工程により排出される抄紙系排水（濁度：99.17度、pH：12.5  
 10 4、COD濃度：84.5ppm）500mlを500mlのビーカーに採取し、  
 攪拌速度150rpmで、攪拌しながら、希硫酸（ $H_2SO_4$ ：30g/100ml）  
 1) でpH調整し、pH5.63にした。次いでこれに製造例1に示した、シリ  
 カーアルミニウム系無機高分子凝集剤のSi/Alモル比0.5（Al：1.5  
 2g/100ml）の溶液を0.07ml（2mg-Al/L）添加し、5分間攪  
 15 拌した。このときの処理排水のpHは5.40であった。次に、0.2%濃度の  
 ポリアクリルアミド系アニオン性高分子凝集剤、クリフロックPA362（商品  
 ：栗田工業（株）製）を0.3ml（当該高分子凝集剤の濃度1mg/L相当）  
 添加し、攪拌速度40rpmで5分間攪拌し、10分間静置し、凝集処理後の上澄  
 み液をサンプリングし、濁度、COD濃度を測定した。この時の上澄み液の分析

値は、濁度1.83、COD濃度38.6ppmであった。また、前記上澄み液60mlを、孔径1 $\mu$ mのろ紙を用いてろ過し、ろ紙上の残留重量を測定したが、10ppm以下であった。その結果を表2に示す。

#### 実施例2

- 5 古紙パルプ製造排水や機械パルプ製造排水等を活性汚泥処理したアクチ処理排水（濁度：115.9度、pH：12.19）2,000mlを2,000mlのビーカーへ採取し、希硫酸でpH調整せず、製造例1のSi/Alモル比0.5（Al：1.52g/100ml）のシリカアルミニウム系無機高分子凝集剤を18.4ml（140mg-Al/L）添加することにより、処理排水のpHを6.02としましたクリフロックPA362を1.6mlにした以外は実施例1と同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度0.46度、COD濃度60.4ppmであった。また、実施例1と同様に上澄み液中の残留重量を測定したが10ppm以下であった。その結果を表2に示す。
- 10

#### 実施例3

- 15 クラフトパルプ製造工程で排出されるKP排水（濁度：519度、pH：11.09）2,000mlを2,000mlのビーカーへ採取し、希硫酸でpH調整せず、製造例1のSi/Alモル比0.5（Al：1.52g/100ml）のシリカアルミニウム系無機高分子凝集剤26.3ml（200mg-Al/L）を添加することにより、処理排水のpHを5.07としましたクリフロックPA362を1.6mlにした以外は実施例1と同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度1.03度、COD濃度131ppmであった。また、実施例1と同様に上澄み液中の残留重量を測定したが10ppm以下であった。その結果を表2に示す。
- 20

#### 実施例4

- 25 アクチ処理排水の上澄み液であるクラリファイヤー処理水（濁度：20度、SS濃度：25ppm、COD濃度：57.1、pH：6.59）2,000mlを2,000mlのビーカーに採取し、希硫酸でpH調整せず、製造例1のSi/Alモル比0.5（Al：1.52g/100ml）のシリカアルミニウム系

無機高分子凝集剤を0.4ml (3mg-Al/L) 添加することにより、前記クラリファイヤー処理排水のpHを5.93としましたクリフロックPA362を1.6mlにした以外は実施例1と同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度2.29度、COD濃度41.3ppmであった。また、実施例1と  
5 同様に上澄み液中の残留重量を測定したが10ppm以下であった。その結果を表2に示す。

#### 実施例5

漂白処理した際に排出される晒し系排水（濁度：110度、pH：1.82）1,000mlを1,000mlビーカーへ採取し、石灰乳（CaO：11.8g/100ml）でpHを11.92とし、製造例1のものを希釈して、Si/  
10 Alモル比0.5（Al：0.4g/100ml）としたシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を25ml（100mg-Al/L）添加することにより、処理排水のpH6.20としましたクリフロックPA362を0.9mlにした以外は実施例1と同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度3.39  
15 度であった。その結果を表2に示す。

#### 実施例6

塗工工程において排出される塗工液排水（濁度：128度、pH：6.46）300mlを300mlのビーカーへ採取し、pH調整を行わず、製造例1のものを希釈して、Si/Alモル比0.5（Al：0.4g/100ml）とした  
20 シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を15ml（200mg-Al/L）添加することにより、処理排水のpHを5.93としましたクリフロックPA362を0.3mlにした以外は実施例1と同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度4.39であった。その結果を表2に示す。

#### 実施例7

25 実施例6において、製造例2のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤のSi/Alモル比が1.0（Al：0.83g/100ml）のものを、添加量7.23ml（200mg-Al/L）とすることにより、処理排水のpHを5.94とした以外は同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度5.5

9度であった。その結果を表2に示す。

#### 実施例8

実施例1において、希硫酸でpHを5.57に調整した抄紙系排水を処理するに際し、アニオン性高分子凝集剤に変えて、0.2%濃度のポリアクリルアミド系のノニオン性高分子凝集剤、PN161（栗田工業（株）製）を0.3ml（当該高分子凝集剤の濃度1mg/L相当）添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った。このときの上澄み液の濁度は1.63であった。その結果を表2に示す。

#### 実施例9

10 実施例1において、希硫酸でpHを5.81に調整した抄紙系排水を処理するに際し、製造例1のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤に変えて、製造例3のSi/Alモル比0.26（Al：2.44g/100ml）のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を0.06ml（3mg-Al/L）添加しまた0.2%濃度のノニオン性高分子凝集剤、PN161（栗田工業（株）製）を0.5ml（2mg/L相当）添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った。このときの上澄み液の濁度は1.21であった。その結果を表2に示す。

#### 比較例1

実施例6において、硫酸アルミニウム（Al：5.64g/100ml）を1.06ml（200mg-Al/L）またクリフロックPA362、0.3mlにした以外は同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度18.74であった。その結果を表2に示す。

#### 比較例2

25 実施例6において、比較製造例1のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤のSi/Alモル比が0.09（Al：2.12g/100ml）のものを、添加量2.83ml（200mg-Al/L）にすることにより、処理排水のpHを5.95としまたクリフロックPA362を0.3mlにした以外は同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度10.53度であった。その結果を表2に示す。



## 比較例 3

実施例 6 において、比較製造例 2 のシリカーアルミ系無機高分子凝集剤の Si / Al モル比が 3.0 (Al : 0.29 g / 100 ml) のものを、添加量を 20.69 ml (200 mg - Al / L) にすることにより、処理排水の pH を 5.98 としまたクリフロック PA362 を 0.3 ml にした以外は同様に実施した。このときの上澄み液の分析値は、濁度 20.40 度であった。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 4

実施例 1 において、希硫酸での pH 調整を 4.5 にした以外は同様に実施した。  
10 シリカーアルミニウム系無機凝集剤を添加した処理排水の pH は 4.40 であった。上澄み液の分析値は、濁度 10.3、残留重量は 14 ppm であった。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 5

実施例 1 において、希硫酸での pH 調整を 9.5 にした以外は同様に実施した。  
15 シリカーアルミニウム系無機凝集剤を添加した処理排水の pH は 9.20 であった。上澄み液の分析値は、濁度 16.20、残留重量は 31 ppm であった。その結果を表 2 に示す。

## 比較例 6

実施例 1 において、製造例 1 のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を 0.03 ml (0.85 mg - Al / L 相当) 添加した。この時の処理水の pH は 5.58 であった。これ以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。上澄み液の分析値は、濁度 15.60、残留重量は 27 ppm であった。その結果を表 2 に示す。

## 実施例 10

25 比較例 4 において、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加した pH が 4.40 の処理排水に、更に、1N, NaOH を 0.4 ml 添加し、処理排水の pH を 7.22 とした以外は、比較例 4 と同様の操作を行った。上澄み液の分析値は、濁度 1.53、残留重量は 10 ppm 以下であった。その結果を表 3 に

示す。

#### 実施例 1 1

- 比較例 5 において、シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加した pH が 9.20 の処理排水に、更に、希硫酸を添加し、処理排水の pH を 7.34 とした以外は、比較例 5 と同様の操作を行った。上澄み液の分析値は、濁度 1.91、残留重量は 10 ppm 以下であった。その結果を表 3 に示す。

表 2

	処理する製紙排水		製紙排水または pH 調整製紙排水の pH	シカールミニウム系無機高分子凝集剤		無機高分子凝集剤添加後の pH	有機高分子凝集剤の添加濃度 (mg/L)	処理水の濁度
	種類	pH		種類	添加率 (mg-Al/L)			
実施例 1	抄紙系	12.54	5.63	製造例 1	2	5.40	1	1.83
実施例 2	アグチ処理	12.19	12.19	製造例 1	140	6.02	1.6	0.46
実施例 3	KP 系	11.09	11.09	製造例 1	200	5.07	1.6	1.03
実施例 4	クリアファイヤ系	6.59	6.59	製造例 1	3	5.93	1.6	2.29
実施例 5	晒し系	1.82	11.92	製造例 1	100	6.20	1.8	3.39
実施例 6	塗工液系	6.46	6.46	製造例 1	200	5.93	2	4.39
実施例 7	塗工液系	6.46	6.46	製造例 2	200	5.94	2	5.59
実施例 8	抄紙系	12.54	5.57	製造例 1	2	5.21	1	1.63
実施例 9	抄紙系	12.54	5.81	製造例 3	3	5.45	2	1.21
比較例 1	塗工液系	6.46	6.46	硫酸アルミニウム	200	5.94	2	18.74
比較例 2	塗工液系	6.46	6.46	比較製造例 1	200	5.95	2	10.53
比較例 3	塗工液系	6.46	6.46	比較製造例 2	200	5.98	2	20.40
比較例 4	抄紙系	12.54	4.50	製造例 1	2	4.40	1	10.30
比較例 5	抄紙系	12.54	9.50	製造例 1	2	9.20	1	16.20
比較例 6	抄紙系	12.54	5.63	製造例 1	0.85	5.58	1	15.60

表 3

	処理する製紙排水		製紙排水または pH 調整製紙排水の pH	シリカ-アルミニウム系無機高分子凝集剤		無機高分子凝集剤添加後の pH	pH を制御した処理排水の pH	有機高分子凝集剤の添加濃度 (mg/L)	処理水の濁度
	種類	pH		種類	添加率 (mg-Al/L)				
実施例 10	抄紙系	12.54	4.50	製造例 1	2	4.40	7.22	1	1.53
実施例 11	抄紙系	12.54	9.50	製造例 1	2	9.20	7.34	1	1.91

## 実施例 1 2

製造例で説明した pH 1.92、粘度 3.8 mPa・s のシリカゾルを以下の条件で製紙の歩留向上剤として使用した。広葉樹晒クラフトパルプと針葉樹晒クラフトパルプの比が 90/10 である混合パルプをカナディアン・スタンダード・フリーネス 400 に叩解し、得られたパルプスラリー 100 部に炭酸カルシウム 10 部、硫酸アルミニウム 0.5 部、アルキルケテンダイマー系サイズ剤（星光 PMC（株）製、商品名「AS263」）0.1 部、両性澱粉 1 部を順次に添加し、次いで前記シリカゾルを 0.03 部添加し、均一に分散させて製紙原料スラリーとした。この製紙原料スラリーの pH は 8.0 であった。得られた製紙原料スラリーを、タッピ・スタンダード・シートマシンを用いて秤量 65 g/m<sup>2</sup> となるように抄紙し、続いて得られた湿紙を圧縮脱水し、100℃で 80 秒間乾燥させた。このように抄紙して得られた中性紙を 23℃、相対湿度 50% の条件で 24 時間調湿し、炭酸カルシウムの含有量を測定した。また、抄紙時の白水の透過率を測定した。炭酸カルシウムは 8.7% 含有されており、白水の透過率は 91.2% であった。炭酸カルシウムの使用割合が高く、かつ白水の透過率が高く、シリカゾルが歩留向上剤として優れた効果を示すことが確認された。

以上のとおり、本発明の製紙排水の処理方法では、凝集沈殿物を分離した処理水の濁度を 8 以下とすることができるため、処理水が再利用できる。

また、凝集させた沈殿物は、セメントの原燃料、バイオ発電への有効利用等の有価資源として再利用することができるため、環境負荷を低減させることができる。

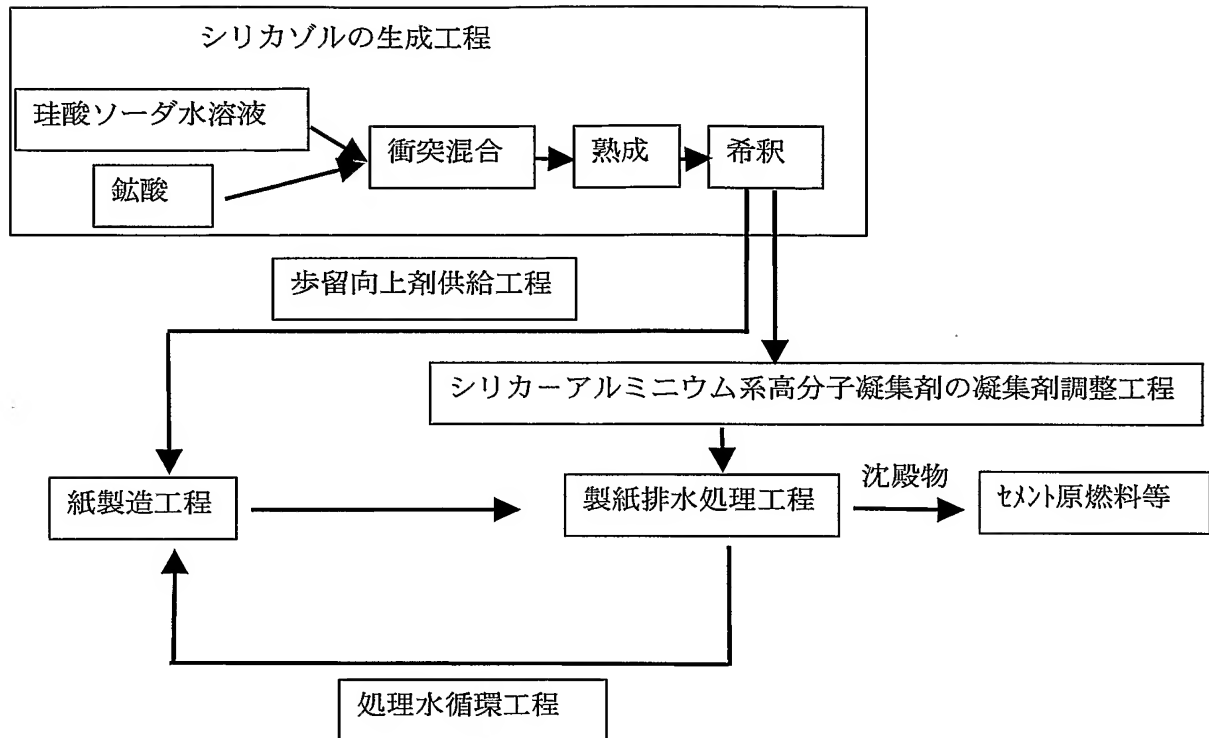
更に、本発明においては、シリカゾルからシリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を製造することにより、紙の製造に使用する歩留向上剤と製紙排水の処理に使用する凝集剤との両者に用いるシリカゾルを、同一の工程にて製造することができ、設備の有効利用が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. pHが5～14の製紙排水またはpHが5～14に調整された製紙排水に、Si／Alモル比が0.2～1.5のシリカーアルミニウム系無機高分子凝集  
5 剤を、前記無機高分子凝集剤濃度がアルミニウム換算で1～250 (mg-Al／L) となるように含有させて上記製紙排水のpHを5～8に制御し、次いで、有機高分子凝集剤を添加することを特徴とする製紙排水の処理方法。
2. 前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤を添加することだけで、製  
10 紙排水のpHを5～8に制御する請求項1に記載の処理方法。
3. 前記シリカーアルミニウム系無機高分子凝集剤のpHが1.5～2.5で  
あり且つSiO<sub>2</sub>濃度が5～25 g／Lである請求項1または2に記載の処理方  
法。  
15
4. 珪酸ソーダ水溶液とハロゲンを含まない鉍酸との反応によって生成された  
シリカゾルを紙の歩留向上剤として使用すると共に、該シリカゾルに硫酸アルミ  
ニウムを添加して生成されたSi／Alモル比が0.2～1.5のシリカーアル  
ミニウム系高分子凝集剤を製紙排水の凝集剤として使用することを特徴とする、  
20 製紙におけるシリカゾルの利用方法。
5. 前記シリカゾルの利用方法において使用するシリカーアルミニウム系無機  
高分子凝集剤のpHが1.5～2.5であり且つSiO<sub>2</sub>濃度が5～25 g／L  
である請求項4に記載の利用方法。

1 / 1

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003684

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/52, 1/56, B01D21/01, D21F1/66, D21H17/68, D21H21/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/52, 1/56, B01D21/01, D21F1/66, D21H17/68, D21H21/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-038908 A (Tokuyama Corp.), 12 February, 2003 (12.02.03), Full text; Figs. 1 to 2 & EP 1260484 A2 & US 2003/0019815 A1	1-5
A	JP 2002-526680 A (Calgon Corp.), 20 August, 2002 (20.08.02), Full text; Fig. 1 & WO 2000/017450 A1 & EP 1047834 A1	1-5
A	JP 11-057740 A (Ebara Corp.), 02 March, 1999 (02.03.99), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 March, 2005 (29.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-251181 A (Raito Kogyo Co., Ltd.), 03 October, 1995 (03.10.95), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 04-045900 A (Mizu Shori Kaihatsu Kabushiki Kaisha), 14 February, 1992 (14.02.92), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 03-293003 A (Nippon Steel Corp.), 24 December, 1991 (24.12.91), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-5
A	JP 03-157107 A (Susumu NISHIMURA), 05 July, 1991 (05.07.91), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 54-075157 A (Dokai Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 June, 1979 (15.06.97), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1<sup>7</sup> C02F 1/52, 1/56, B01D 21/01, D21F 1/66,  
 D21H17/68, D21H21/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1<sup>7</sup> C02F 1/52, 1/56, B01D 21/01, D21F 1/66,  
 D21H17/68, D21H21/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-038908 A (株式会社トクヤマ) 2003.02.12, 全文, 図1-2 & EP 1260484 A2 & US 2003/0019815 A1	1-5
A	JP 2002-526680 A (カルゴン コーポレイション) 2002.08.20, 全文, 図1 & WO 2000/017450 A1 & EP 1047834 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.2005

国際調査報告の発送日

12.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永 正史

4D

8616

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-057740 A (株式会社荏原製作所) 1999. 03. 02, 全文, 図1-3 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 07-251181 A (ライト工業株式会社) 1995. 10. 03, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 04-045900 A (水処理開発株式会社) 1992. 02. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 03-293003 A (新日本製鐵株式会社) 1991. 12. 24, 全文, 図1-4 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 03-157107 A (西村 勤) 1991. 07. 0 5, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 54-075157 A (洞海化学工業株式会社) 197 9. 06. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-5